

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000794

International filing date: 17 January 2005 (17.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-028594
Filing date: 04 February 2004 (04.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 4 日
Date of Application:

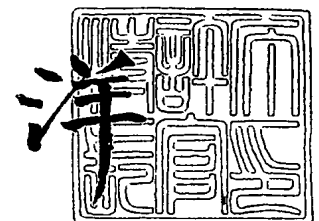
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 8 5 9 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 8 5 9 5]

出 願 人 ダイセル化学工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P04DC002
【提出日】 平成16年 2月 4日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 20/10
C08F220/10
G03F 7/004

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部 5 0 0 - 4 - 2 4
【氏名】 小山 裕

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市飾東町大釜 6 2 番地
【氏名】 井上 慶三

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部 6 1 0 - 1
【氏名】 岩浜 隆裕

【特許出願人】
【識別番号】 000002901
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100101362
【弁理士】
【氏名又は名称】 後藤 幸久
【電話番号】 06-6242-0320

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 053718
【納付金額】 21,000円

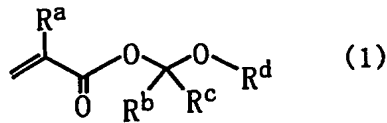
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9800456

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記式 (1)

【化 1】



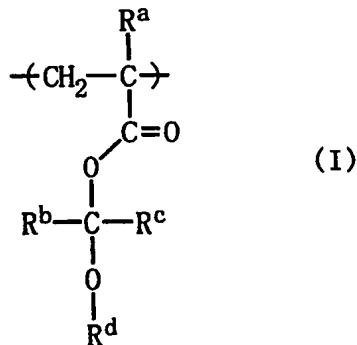
(式中、 R^a は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のハロアルキル基を示し、 R^b は1位に水素原子を有する炭化水素基を示し、 R^c は水素原子又は炭化水素基を示し、 R^d は環式骨格を含む有機基を示す)

で表される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステル。

【請求項 2】

下記式 (I)

【化 2】



(式中、 R^a は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のハロアルキル基を示し、 R^b は1位に水素原子を有する炭化水素基を示し、 R^c は水素原子又は炭化水素基を示し、 R^d は環式骨格を含む有機基を示す)

で表される繰り返し単位を含む高分子化合物。

【請求項 3】

さらに、ラクトン骨格含有単量体、環状ケトン骨格含有単量体、酸無水物基含有単量体及びイミド基含有単量体から選択された少なくとも1種の単量体に対応する繰り返し単位を含む請求項2記載の高分子化合物。

【請求項 4】

さらに、ヒドロキシル基含有単量体、メルカプト基含有単量体及びカルボキシル基含有単量体から選択された少なくとも1種の単量体に対応する繰り返し単位を含む請求項2又は3記載の高分子化合物。

【請求項 5】

請求項2～4の何れかの項に記載の高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項5記載のフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステル、高分子化合物及びフォトレジスト用樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体の微細加工などを行う際に用いるフォトレジスト用樹脂の単量体成分として有用な不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステル、該不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルに対応する繰り返し単位を含む高分子化合物、該高分子化合物を含有するフォトレジスト用樹脂組成物、及び半導体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体製造工程で用いられるポジ型フォトレジストは、光照射により照射部がアルカリ可溶性に変化する性質、シリコンウエハーへの密着性、プラズマエッチング耐性、用いる光に対する透明性等の特性を兼ね備えていなくてはならない。該ポジ型フォトレジストは、一般に、主剤であるポリマーと、光酸発生剤と、上記特性を調整するための数種の添加剤を含む溶液として用いられるが、用途に応じたレジストを調製するには、主剤であるポリマーが上記の各特性をバランス良く備えていることが極めて重要である。

【0003】

半導体の製造に用いられるリソグラフィの露光光源は、年々短波長になってきており、波長248nmのKrFエキシマレーザーから波長193nmのArFエキシマレーザーに移行しつつある。これらのKrF又はArFエキシマレーザー露光機に用いられるレジスト用ポリマーにおいて、露光によって光酸発生剤から発生する酸により脱離してアルカリ現像液に対して可溶になる機能を付与するモノマーユニットとして2-メチルアダマンタン-2-イル基や1-アダマンチル-1-メチルエチル基を有するユニットなどが知られている（特許文献1等）。しかし、これらのユニットを有する従来のフォトレジスト用樹脂は、感度や現像度の点で必ずしも十分満足できるものではなかった。また、基板密着性、耐エッチング性及び酸脱離性のバランスも十分とは言えなかった。

【0004】

【特許文献1】特開平9-73173号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、フォトレジスト用として用いた場合に優れた酸脱離性を示す高分子化合物とその単量体、前記高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物、及び該樹脂組成物を用いた半導体の製造方法を提供することにある。

【0006】

本発明の他の目的は、基板密着性、耐エッチング性及び酸脱離性をバランスよく備えたフォトレジスト用の高分子化合物と、該高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物、及び該樹脂組成物を用いた半導体の製造方法を提供することにある。

【0007】

本発明のさらに他の目的は、微細なパターンを精度よく形成できるフォトレジスト用の高分子化合物、フォトレジスト用樹脂組成物、及び半導体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

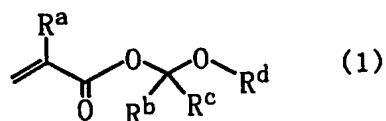
【0008】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定構造を有する不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルに対応する繰り返し単位を含む高分子化合物をフォトレジスト用樹脂として用いると、優れた酸脱離性が発現し、微細なパターンを精度よく形成できることを見出し、本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明は、下記式 (1)

【化 1】



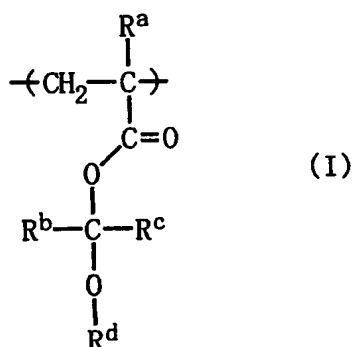
(式中、 R^a は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のハロアルキル基を示し、 R^b は1位に水素原子を有する炭化水素基を示し、 R^c は水素原子又は炭化水素基を示し、 R^d は環式骨格を含む有機基を示す)

で表される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルを提供する。

【0010】

本発明は、また、下記式 (I)

【化 2】



(式中、 R^a は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のハロアルキル基を示し、 R^b は1位に水素原子を有する炭化水素基を示し、 R^c は水素原子又は炭化水素基を示し、 R^d は環式骨格を含む有機基を示す)

で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を提供する。

【0011】

この高分子化合物は、さらに、ラクトン骨格含有単量体、環状ケトン骨格含有単量体、酸無水物基含有単量体及びイミド基含有単量体から選択された少なくとも1種の単量体に対応する繰り返し単位を含んでもよい。また、前記高分子化合物は、さらに、ヒドロキシル基含有単量体、メルカプト基含有単量体及びカルボキシル基含有単量体から選択された少なくとも1種の単量体に対応する繰り返し単位を含んでもよい。

【0012】

本発明は、さらに、前記の高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。

【0013】

本発明は、さらにまた、前記フォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法を提供する。

【0014】

なお、本明細書におけるビニルエーテル系単量体やビニルエーテル化合物には、ビニル基の水素原子が置換基で置換された化合物も含まれるものとする。また、ヒドロキシル基等の保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基を使用できる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、フォトレジスト用として用いた場合に優れた酸脱離性を示す高分子化合物とその単量体が提供される。また、本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は酸脱離性

に優れると共に、基板密着性、耐エッチング性及び酸脱離性をバランスよく発揮する。このため、半導体の製造において、微細なパターンを精度よく形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

〔不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステル〕

本発明の不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルは、前記式(1)で表される。式(1)中、 R^a は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のハロアルキル基を示し、 R^b は1位に水素原子を有する炭化水素基を示し、 R^c は水素原子又は炭化水素基を示し、 R^d は環式骨格を含む有機基を示す。

【0017】

前記 R^a におけるハロゲン原子には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが含まれる。炭素数1~6のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル基などが挙げられる。これらの中でも、 C_{1-3} アルキル基、特にメチル基が好ましい。炭素数1~6のハロアルキル基としては、例えば、クロロメチル基などのクロロアルキル基；トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル基などのフルオロアルキル基（好ましくは、 C_{1-3} フルオロアルキル基）などが挙げられる。

【0018】

前記 R^b における1位に水素原子を有する炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル基などのアルキル基（例えば C_{1-6} アルキル基、特に C_{1-3} アルキル基）；シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基（例えば3~6員のシクロアルキル基）；シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル基などのシクロアルキルアルキル基〔例えば、モノ又はジ-（3~6員シクロアルキル）- C_{1-3} アルキル基〕；ベンジル、1-メチルベンジル、1-フェニルベンジル基などのアラルキル基（例えば、モノ又はジフェニル- C_{1-3} アルキル基）などが挙げられる。 R^b としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基などの C_{1-3} アルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

【0019】

R^c における炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル基などのアルキル基（例えば C_{1-6} アルキル基、特に C_{1-3} アルキル基）；シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基（例えば3~6員のシクロアルキル基）；フェニル基などのアリール基などが挙げられる。 R^c としては、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピルなどの C_{1-3} アルキル基が好ましく、特に、水素原子、メチル基が好ましい。

【0020】

R^d の環式骨格を含む有機基における環式骨格を構成する「環」には、単環又は多環の非芳香族性又は芳香族性環が含まれる。単環の非芳香族性環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロデカン環などの3~15員程度のシクロアルカン環等の脂環式環；テトラヒドロフラン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環などの3~15員程度の非芳香族性複素環などが挙げられる。多環の非芳香族性環としては、例えば、アダマンタン環；ノルボルナン環、ノルボルネン環、ボルナン環、イソボルナン環、トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン環、テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕ドデカン環等のノルボルナン環又はノルボルネン環を含む環；パーヒドロインデン環、デカリン環（パーヒドロナフタレン環）、パーヒドロフルオレン環（トリシクロ〔7. 4. 0. 0^{3,8}〕トリデカン環）、パーヒドロアントラセン環などの多環の芳香族縮合環が水素添加された環（好ましくは完全水素添加された環）；トリシクロ〔4. 2. 2. 1^{2,5}〕ウンデカン環などの2環系、3環系、4環系などの橋架け炭素環（例えば、炭素数6~20程度の橋架け炭素環）などが挙げられる。単環の又は多環の芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、キノリン環等の芳香族性炭素環、芳香族性複素環が挙げられる。これらの中でも、重合してフォトレジスト用樹

脂として用いたときの光透過性及び耐エッチング性等の観点から、非芳香族性環が好ましく、さらに好ましくは多環の非芳香族性環であり、特に好ましくは多環の非芳香族性炭素環（橋架け炭素環）である。また、橋架け炭素環の中でも、前記ノルボルナン環又はノルボルネン環を含む環や、多環の芳香族縮合環が水素添加された環（特に完全水素添加された環）がとりわけ好ましい。

【0021】

前記環式骨格を構成する環は、メチル基等のアルキル基（例えば、C₁₋₄アルキル基など）、トリフルオロメチル基などのハロアルキル基（例えば、C₁₋₄ハロアルキル基など）、塩素原子やフッ素原子等のハロゲン原子、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいメルカプト基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいスルホン酸基などの置換基を有していてもよい。

【0022】

R^dにおける環式骨格を含む有機基には、下記式（2）

【化3】



（式中、Aは連結基を示し、Z¹は環式骨格を構成する環を示す）
で表される基が含まれる。

【0023】

前記Aにおける連結基としては、例えば、単結合；メチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン基などの直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基；カルボニル基；酸素原子（エーテル結合；—O—）；オキシカルボニル基（エステル結合；—COO—）；アミノカルボニル基（アミド結合；—CONH—）；及びこれらが複数個結合した基などが挙げられる。好ましい連結基には、単結合、直鎖状又は分岐鎖状のC₁₋₆アルキレン基（特に、C₁₋₃アルキレン基）等が含まれる。連結基には、例えば、塩素原子やフッ素原子等のハロゲン原子、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいメルカプト基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいスルホン酸基などの置換基を有していてもよい。前記Z¹における環式骨格を構成する環としては、上記に例示のものが挙げられる。

【0024】

式（1）で表される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルの代表的な例として以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[1-1] 1—（アダマンタン—1—イルオキシ）エチル（メタ）アクリレート

[1-2] 1—（アダマンタン—1—イルメトキシ）エチル（メタ）アクリレート

[1-3] 1—〔2—（アダマンタン—1—イル）エトキシ〕エチル（メタ）アクリレート

[1-4] 1—〔1—（アダマンタン—1—イル）—1—メチルエトキシ〕エチル（メタ）アクリレート

[1-5] 1—（2—メチルアダマンタン—2—イルオキシ）エチル（メタ）アクリレート

[1-6] 1—（3—ヒドロキシアダマンタン—1—イルオキシ）エチル（メタ）アクリレート

[1-7] 1—（3, 5—ジヒドロキシアダマンタン—1—イルオキシ）エチル（メタ）アクリレート

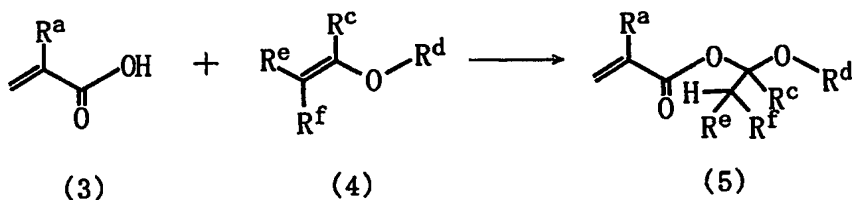
[1-8] 1—（3—カルボキシアダマンタン—1—イルオキシ）エチル（メタ）アクリレート

- [1-9] 1- (3, 5-ジカルボキシアダマンタン-1-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート
- [1-10] 1- (ノルボルナン-2-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート
- [1-11] 1- (ノルボルナン-2-イルメトキシ) エチル (メタ) アクリレート
- [1-12] 1- (2-メチルノルボルナン-2-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート
- [1-13] 1- [1- (ノルボルナン-2-イル) -1-メチルエトキシ] エチル (メタ) アクリレート
- [1-14] 1- (3-ヒドロキシノルボルナン-2-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート
- [1-15] 1- (3-ヒドロキシメチルノルボルナン-2-イルメトキシ) エチル (メタ) アクリレート
- [1-16] 1- (5, 6-ジヒドロキシノルボルナン-2-イルメトキシ) エチル (メタ) アクリレート
- [1-17] 1- (3-メチルノルボルナン-2-イルメトキシ) エチル (メタ) アクリレート
- [1-18] 1- (デカリン-1-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート
- [1-19] 1- (デカリン-2-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート
- [1-20] 1- (5-ヒドロキシデカリン-1-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート
- [1-21] 8-ヒドロキシメチル-4- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシメチル] トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン
- [1-22] 4-ヒドロキシメチル-8- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシメチル] トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン
- [1-23] 1- (ボルニルオキシ) エチル (メタ) アクリレート
- [1-24] 1- (イソボルニルオキシ) エチル (メタ) アクリレート
- [1-25] 3-カルボキシ-8- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン
- [1-26] 3-カルボキシ-9- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン

【0025】

式(1)で表される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルは、例えば、下記反応式に示されるように、式(3)で表される不飽和カルボン酸と式(4)で表されるビニルエーテル化合物とを、溶媒中又は無溶媒下で反応させることにより製造することができる。生成物である式(5)で表される化合物は前記式(1)で表される化合物に相当する。

【化4】



(式中、 R^a 、 R^c 、 R^d は前記に同じ。 R^e 、 R^f はそれぞれ水素原子又は炭化水素基を示し、 $-\text{CH}R^eR^f$ は前記 R^b に相当する)

【0026】

上記反応は無触媒でも進行するが、酸触媒を用いることにより反応を促進できる。酸触媒としては特に限定されず、無機酸及び有機酸の何れも使用できる。無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸などの鉱酸；リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、リンタングステン酸、ケイタングステン酸などのヘテロポリ酸；ゼオライト等の固体触媒などが挙げられる。有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸などのカルボン酸；メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸

、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などのスルホン酸などが挙げられる。酸触媒として陽イオン交換樹脂を用いてもよい。また、ルイス酸を用いることもできる。さらに、上記の酸のうち塩を形成しうるものは、そのピリジニウム塩、アンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩などを使用することも可能である。これらの中でも、目的化合物の収率及び選択率の点で、特にリン酸が好ましい。

【0027】

溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に限定されず、例えば、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル；N,N-ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。

【0028】

式(3)で表される不飽和カルボン酸の使用量は、式(4)で表されるビニルエーテル化合物1モルに対して、例えば0.5～50モル程度、好ましくは0.9～10モル程度である。酸触媒の使用量は、式(4)で表されるビニルエーテル化合物1モルに対して、例えば0.0001～1モル程度、好ましくは0.001～0.3モル程度である。

【0029】

式(4)で表されるビニルエーテル化合物や反応生成物の重合を抑制するため、系内に4-メトキシフェノールなどの重合禁止剤を少量添加するのが好ましい。重合禁止剤の添加量は、式(4)で表されるビニルエーテル化合物1モルに対して、例えば0.0001～0.05モル程度、好ましくは0.0001～0.01モル程度である。

【0030】

反応温度は反応原料の種類や用いる触媒の種類等によっても異なるが、通常-10℃～100℃、好ましくは0～60℃程度である。

【0031】

反応終了後、反応生成物は、液性調節、抽出、濃縮、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により分離精製できる。

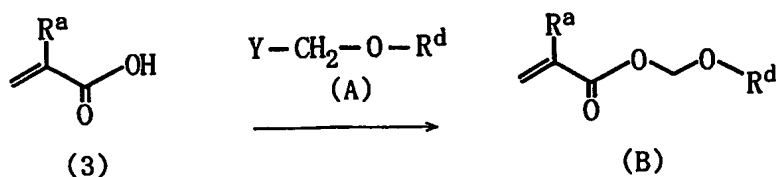
【0032】

なお、式(1)で表される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルのほか、式(1)において R^b 及び R^c が何れも水素原子である化合物もフォトレジスト用の高分子化合物の単量体として有用である。この化合物に対応する繰返し単位は、高分子化合物において、酸脱離性機能や親水性機能を発揮する。このような化合物としては、前記式(1)で表される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルの例に対応する化合物($R^b=R^c=H$ である化合物)などが挙げられる。

【0033】

式(1)において R^b 及び R^c が何れも水素原子である化合物〔式(B)で表される化合物〕は、例えば、下記反応式に示されるように、式(3)で表される不飽和カルボン酸と式(A)で表されるハロメチルエーテル化合物とを塩基の存在下で反応させることにより製造することができる。

【化5】



(式中、 R^a 、 R^d は前記に同じ。Yはハロゲン原子を示す)

【0034】

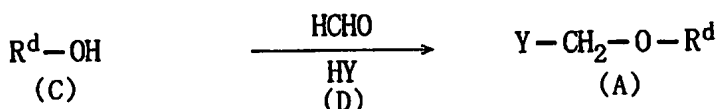
Yにおけるハロゲン原子として、塩素、臭素、ヨウ素原子などが挙げられる。反応は溶媒の存在下又は非存在下で行われる。溶媒としては前記の溶媒を使用できる。塩基として

は、例えば、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基、又は水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどの無機塩基を使用できる。式(3)で表される不飽和カルボン酸の使用量は、式(A)で表されるハロメチルエーテル化合物1モルに対して、例えば0.5~10モル程度、好ましくは0.8~2モル程度である。塩基の使用量は、式(3)で表される不飽和カルボン酸1モルに対して、例えば1~5モル程度であり、大過剰量用いてもよい。式(A)で表されるハロメチルエーテル化合物や反応生成物の重合を抑制するため、系内に4-メトキシフェノールなどの重合禁止剤を少量添加してもよい。反応温度は、通常-10℃~100℃、好ましくは0~60℃程度である。反応終了後、反応生成物は、液性調節、抽出、濃縮、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により分離精製できる。

【0035】

前記式(A)で表されるハロメチルエーテル化合物は、例えば、下記反応式に示されるように、式(C)で表されるヒドロキシ化合物にホルムアルデヒド又はその等価物(パラホルムアルデヒド、1,3,5-トリオキサン等)と式(D)で表されるハロゲン化水素とを反応させることにより製造することができる。

【化6】



(式中、 R^d 、Yは前記に同じ)

【0036】

式(D)で表されるハロゲン化水素としては、例えば、塩化水素、臭化水素などが挙げられる。反応は溶媒の存在下又は非存在下で行われる。溶媒としては前記の溶媒を使用できる。ホルムアルデヒド又はその等価物の使用量は、ホルムアルデヒド換算で、式(C)で表されるヒドロキシ化合物1モルに対して、例えば0.8~10モル程度、好ましくは1~1.5モル程度である。式(D)で表されるハロゲン化水素の使用量は、式(C)で表されるヒドロキシ化合物1モルに対して、例えば1~5モル程度であり、大過剰量用いてもよい。反応温度は、通常-10℃~100℃、好ましくは0~60℃程度である。反応終了後、反応生成物は、液性調節、抽出、濃縮、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により分離精製できる。

【0037】

〔高分子化合物〕

本発明の高分子化合物は、上記不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルに対応する繰返し単位(モノマー単位)、すなわち式(I)で表される単位を含んでいる。該繰返し単位は1種であってもよく2種以上であってもよい。このような高分子化合物は、上記不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルを重合に付すことにより得ることができる。

【0038】

式(I)で表される繰返し単位はヘミアセタールエステル構造を有しているため、酸脱離性機能(アルカリ可溶性機能)を有している。すなわち、露光によって光酸発生剤から発生する酸によりエステルのアルコール部分(ヘミアセタール部分)が脱離して遊離のカルボキシル基が生成するため、アルカリ現像液により可溶性となる。また、ヘミアセタールエステル構造には酸素原子が3個含まれているので、従来の単なるエステル構造(酸素原子を2個含む)を有する酸脱離性ユニットよりも親水性が高く、レジスト溶媒やアルカリ現像液に対する溶解性及び濡れ性が向上するという利点がある。なお、式(I)における R^d が多環の非芳香族性炭素環(橋架け炭素環)を含む基である場合には、高い光透過性及びドライエッチング耐性を示す。

【0039】

本発明の高分子化合物は、レジストとして要求される諸機能を十分にバランスよく具備するため、上記式(I)で表される繰返し単位に加えて、他の繰返し単位を有してい

てもよい。このような他の繰り返し単位は、該繰り返し単位に対応する重合性不飽和単量体を前記不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルと共重合させることにより形成できる。前記他の繰り返し単位としては、例えば、基板密着性及び／又は親水性機能を有する繰り返し単位、酸脱離性機能を高める繰り返し単位、耐エッチング性機能を高める繰り返し単位、透明性を高める繰り返し単位などが挙げられる。前記親水性機能には、レジスト溶媒やアルカリ現像液に対する溶解性を高める機能が含まれる。また、本発明の高分子化合物の調製に際しては、共重合を円滑に進行させたり、共重合体組成を均一にするために用いる単量体をモノマーとして用いることもできる。

【0040】

基板密着性及び／又は親水性機能を有する繰り返し単位は、極性基を有する重合性不飽和単量体をモノマーとして用いることによりポリマーに導入できる。前記極性基として、例えば、(1)ラクトン環含有基、カルボニル基、酸無水物基、イミド基などの基、(2)保護基を有していてもよいヒドロキシル基、保護基を有していてもよいメルカプト基、保護基を有していてもよいカルボキシ基、保護基を有していてもよいアミノ基、保護基を有していてもよいスルホン酸基などの基が挙げられる。また、極性基を有する重合性不飽和単量体としては、(a)ラクトン骨格含有単量体、環状ケトン骨格含有単量体、酸無水物基含有単量体、イミド基含有単量体などの単量体、(b)ヒドロキシル基含有単量体(ヒドロキシル基が保護されている化合物を含む)、メルカプト基含有単量体(メルカプト基が保護されている化合物を含む)、カルボキシ基含有単量体(カルボキシ基が保護されている化合物を含む)、アミノ基含有単量体(アミノ基が保護されている化合物を含む)、スルホン酸基含有単量体(スルホン酸基が保護されている化合物を含む)などの単量体が例示され、それぞれ、レジストの分野で公知の化合物を使用できる。これらの単量体は1種又は2種以上組み合わせ使用できる。例えば、前記(a)に属する単量体と(b)に属する単量体とを組み合わせることにより、バランスのとれたレジスト特性を発現させることができる。

【0041】

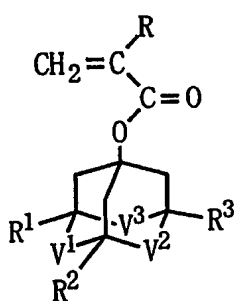
酸脱離性機能を高める繰り返し単位は、例えば、(c)エステルを構成する酸素原子の隣接位に、第3級炭素を有する炭化水素基や2-テトラヒドロフラニル基、2-テトラヒドロピラニル基などが結合した(メタ)アクリル酸エステル誘導体、(d)エステルを構成する酸素原子の隣接位に炭化水素基(脂環式炭化水素基、脂肪族炭化水素基、これらが結合した基など)を有しており、且つ該炭化水素基に $-COOR^*$ 基(R^* は第3級炭化水素基、2-テトラヒドロフラニル基又は2-テトラヒドロピラニル基を示す)が直接又は連結基を介して結合している(メタ)アクリル酸エステル誘導体などをモノマーとして用いることによりポリマーに導入できる。このような(メタ)アクリル酸エステル誘導体としてはレジストの分野で公知の化合物を使用できる。

【0042】

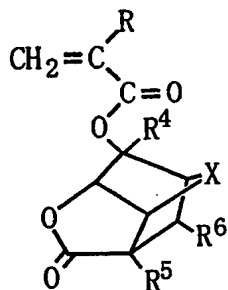
本発明の高分子化合物にレジストとしての諸機能を付与するために用いられる不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステル以外の重合性不飽和単量体の代表的な例として、下記式(6a)～(6g)で表される化合物が挙げられる。これらは前記ラクトン骨格含有単量体及び環状ケトン骨格含有単量体に相当する。

【0043】

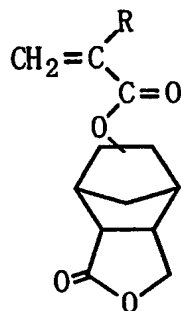
【化 7】



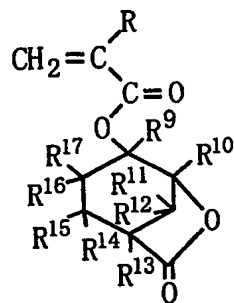
(6a)



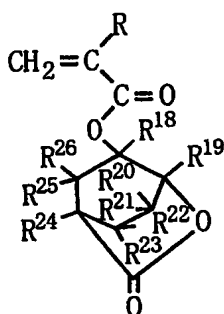
(6b)



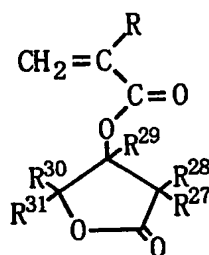
(6c)



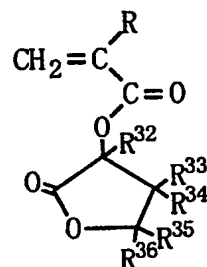
(6d)



(6e)



(6f)



(6g)

(式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R¹～R⁶、R⁹～R³⁶は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいメルカプト基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示し、Xはアルキレン基、酸素原子、硫黄原子又は無結合を示し、V¹～V³は、同一又は異なって、-CH₂-、-CO-又は-COO-を示す。但し、V¹～V³の少なくとも1つは-CO-又は-COO-である)

【0044】

式(6a)～(6g)中、R¹～R⁶、R⁹～R³⁶におけるハロゲン原子としては、フッ素、塩素原子などが挙げられる。アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～13のアルキル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。ハロアルキル基としては、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル基などの炭素数1～13のフルオロアルキル基などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基としては、例えば、ヒドロキシル基、置換オキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ基等のC₁₋₄アルコキシ基など)などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基としては、前記保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基が炭素数1～6のアルキレン基を介して結合している基などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいメルカプト基としては、メルカプト基のほか、前記ヒドロキシル基と同様の保護基で保護されたメルカプト基などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいカルボキシル基としては、-COOR^y基などが挙げられる。前記R^yは水素原子又はアルキル基を示し、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～6のアルキル基などが挙げられる。Xにおけるアルキレン基としては、メチレン、ジメチルメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～3程度の(好ましくは

1又は2)のアルキレン基などが挙げられる。

【0045】

式(6a)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-1] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキソアダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^1=R^2=R^3=H$ 、 $V^1=-CO-$ 、 $V^2=V^3=-CH_2-$)

[2-2] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1. $1^{3,8}$]ウンデカン-5-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^1=R^2=R^3=H$ 、 $V^2=-CO-O-$ (左側が R^2 の結合している炭素原子側)、 $V^1=V^3=-CH_2-$)

[2-3] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4, 7-ジオキサトリシクロ[4.4.1. $1^{3,9}$]ドデカン-5, 8-ジオン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^1=R^2=R^3=H$ 、 $V^1=-CO-O-$ (左側が R^1 の結合している炭素原子側)、 $V^2=-CO-O-$ (左側が R^2 の結合している炭素原子側)、 $V^3=-CH_2-$)

[2-4] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4, 8-ジオキサトリシクロ[4.4.1. $1^{3,9}$]ドデカン-5, 7-ジオン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^1=R^2=R^3=H$ 、 $V^1=-O-CO-$ (左側が R^1 の結合している炭素原子側)、 $V^2=-CO-O-$ (左側が R^2 の結合している炭素原子側)、 $V^3=-CH_2-$)

[2-5] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-5, 7-ジオキサトリシクロ[4.4.1. $1^{3,9}$]ドデカン-4, 8-ジオン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^1=R^2=R^3=H$ 、 $V^1=-CO-O-$ (左側が R^1 の結合している炭素原子側)、 $V^2=-O-CO-$ (左側が R^2 の結合している炭素原子側)、 $V^3=-CH_2-$)

【0046】

式(6b)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-6] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1. $0^{3,7}$]ノナン-5-オン (=5-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン) ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^4=R^5=R^6=H$ 、 $X=$ メチレン基)

[2-7] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチル-4-オキサトリシクロ[4.2.1. $0^{3,7}$]ノナン-5-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^4=CH_3$ 、 $R^5=R^6=H$ 、 $X=$ メチレン基)

[2-8] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-6-メチル-4-オキサトリシクロ[4.2.1. $0^{3,7}$]ノナン-5-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^5=CH_3$ 、 $R^4=R^6=H$ 、 $X=$ メチレン基)

[2-9] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-9-メチル-4-オキサトリシクロ[4.2.1. $0^{3,7}$]ノナン-5-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^6=CH_3$ 、 $R^4=R^5=H$ 、 $X=$ メチレン基)

[2-10] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-9-カルボキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1. $0^{3,7}$]ノナン-5-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^4=R^5=H$ 、 $R^6=COOH$ 、 $X=$ メチレン基)

[2-11] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-9-メトキシカルボニル-4-オキサトリシクロ[4.2.1. $0^{3,7}$]ノナン-5-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^4=R^5=H$ 、 $R^6=$ メトキシカルボニル基、 $X=$ メチレン基)

[2-12] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-9-エトキシカルボニル-4-オキサトリシクロ[4.2.1. $0^{3,7}$]ノナン-5-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^4=R^5=H$ 、 $R^6=$ エトキシカルボニル基、 $X=$ メチレン基)

[2-13] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-9-t-ブトキシカルボニル-4-オキサトリシクロ[4.2.1. $0^{3,7}$]ノナン-5-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^4=R^5=H$ 、 $R^6=$ t-ブトキシカルボニル基、 $X=$ メチレン基)

【0047】

式(6c)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限

定されるものではない。

[2-14] 8-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}
] デカン-5-オン (R=H又はCH₃)

[2-15] 9-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}
] デカン-5-オン (R=H又はCH₃)

【0048】

式(6d)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-16] 4-(メタ)アクリロイルオキシ-6-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン-7-オン (R=H又はCH₃, R⁹=R¹⁰=R¹¹=R¹²=R¹³=R¹⁴=R¹⁵=R¹⁶=R¹⁷=H)

[2-17] 4-(メタ)アクリロイルオキシ-4-メチル-6-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン-7-オン (R=H又はCH₃, R¹⁰=R¹¹=R¹²=R¹³=R¹⁴=R¹⁵=R¹⁶=R¹⁷=H, R⁹=CH₃)

[2-18] 4-(メタ)アクリロイルオキシ-5-メチル-6-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン-7-オン (R=H又はCH₃, R⁹=R¹¹=R¹²=R¹³=R¹⁴=R¹⁵=R¹⁶=R¹⁷=H, R¹⁰=CH₃)

[2-19] 4-(メタ)アクリロイルオキシ-4, 5-ジメチル-6-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン-7-オン (R=H又はCH₃, R¹¹=R¹²=R¹³=R¹⁴=R¹⁵=R¹⁶=R¹⁷=H, R⁹=R¹⁰=CH₃)

【0049】

式(6e)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-20] 6-(メタ)アクリロイルオキシ-2-オキサビシクロ [2. 2. 2] オクタン-3-オン (R=H又はCH₃, R¹⁸=R¹⁹=R²⁰=R²¹=R²²=R²³=R²⁴=R²⁵=R²⁶=H)

[2-21] 6-(メタ)アクリロイルオキシ-6-メチル-2-オキサビシクロ [2. 2. 2] オクタン-3-オン (R=H又はCH₃, R¹⁸=R²⁰=R²¹=R²²=R²³=R²⁴=R²⁵=R²⁶=H, R¹⁹=CH₃)

[2-22] 6-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチル-2-オキサビシクロ [2. 2. 2] オクタン-3-オン (R=H又はCH₃, R¹⁹=R²⁰=R²¹=R²²=R²³=R²⁴=R²⁵=R²⁶=H, R¹⁸=CH₃)

[2-23] 6-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 6-ジメチル-2-オキサビシクロ [2. 2. 2] オクタン-3-オン (R=H又はCH₃, R²⁰=R²¹=R²²=R²³=R²⁴=R²⁵=R²⁶=H, R¹⁸=R¹⁹=CH₃)

【0050】

式(6f)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-24] β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン (R=H又はCH₃, R²⁷=R²⁸=R²⁹=R³⁰=R³¹=H)

[2-25] β-(メタ)アクリロイルオキシ-α, α-ジメチル-γ-ブチロラクトン (R=H又はCH₃, R²⁷=R²⁸=CH₃, R²⁹=R³⁰=R³¹=H)

[2-26] β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ, γ-ジメチル-γ-ブチロラクトン (R=H又はCH₃, R³⁰=R³¹=CH₃, R²⁷=R²⁸=R²⁹=H)

[2-27] β-(メタ)アクリロイルオキシ-α, α, β-トリメチル-γ-ブチロラクトン (R=H又はCH₃, R²⁷=R²⁸=R²⁹=CH₃, R³⁰=R³¹=H)

[2-28] β-(メタ)アクリロイルオキシ-β, γ, γ-トリメチル-γ-ブチロラクトン (R=H又はCH₃, R²⁹=R³⁰=R³¹=CH₃, R²⁷=R²⁸=H)

[2-29] β-(メタ)アクリロイルオキシ-α, α, β, γ, γ-ペンタメチル-γ-ブチロラクトン (R=H又はCH₃, R²⁷=R²⁸=R²⁹=R³⁰=R³¹=CH₃)

【0051】

式(6g)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-30] α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^3=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=H$)

[2-31] α -(メタ)アクリロイルオキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^3=R^2=CH_3$ 、 $R^3=R^4=R^5=R^6=H$)

[2-32] α -(メタ)アクリロイルオキシ- β 、 β -ジメチル- γ -ブチロラクトン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^3=R^4=CH_3$ 、 $R^3=R^5=R^6=H$)

[2-33] α -(メタ)アクリロイルオキシ- α 、 β 、 β -トリメチル- γ -ブチロラクトン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^3=R^3=R^4=CH_3$ 、 $R^5=R^6=H$)

[2-34] α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ 、 γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^5=R^6=CH_3$ 、 $R^3=R^4=H$)

[2-35] α -(メタ)アクリロイルオキシ- α 、 γ 、 γ -トリメチル- γ -ブチロラクトン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^3=R^5=R^6=CH_3$ 、 $R^3=R^4=H$)

[2-36] α -(メタ)アクリロイルオキシ- β 、 β 、 γ 、 γ -テトラメチル- γ -ブチロラクトン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^3=R^4=R^5=R^6=CH_3$ 、 $R^3=H$)

[2-37] α -(メタ)アクリロイルオキシ- α 、 β 、 β 、 γ 、 γ -ペンタメチル- γ -ブチロラクトン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^3=R^3=R^4=R^5=R^6=CH_3$)

【0052】

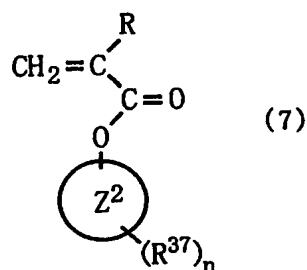
本発明の高分子化合物にレジストとしての諸機能を付与するために用いられる不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステル以外の重合性不飽和単量体の他の例として、無水マレイン酸、マレイミドが挙げられる。これらは前記酸無水物基含有単量体及びイミド基含有単量体に相当する。

【0053】

本発明の高分子化合物にレジストとしての諸機能を付与するために用いられる不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステル以外の重合性不飽和単量体の他の代表的な例として、下記式(7)で表される化合物が挙げられる。これらの化合物は前記ヒドロキシル基含有単量体、メルカプト基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、アミノ基含有単量体、スルホン酸基含有単量体及び環状ケトン骨格含有単量体に相当する。

【0054】

【化8】



(式中、環 Z^2 は炭素数6~20の脂環式炭化水素環を示す。 R は水素原子又はメチル基を示す。 R^{37} は環 Z^2 に結合している置換基であって、同一又は異なって、オキシ基、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、又は保護基で保護されていてもよいスルホン酸基を示す。但し、 n 個の R^{37} のうち少なくとも1つは、オキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、又は保護基で保護されていてもよいスルホン酸基を示す。 n は1~3の整数を示す)

【0055】

環 Z^2 における炭素数6～20の脂環式炭化水素環は単環であっても、縮合環や橋かけ環等の多環であってもよい。代表的な脂環式炭化水素環として、例えば、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロデカン環、アダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環、ボルナン環、イソボルナン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環（トリシクロ〔7.4.0.0^{3,8}〕トリデカン環）、パーヒドロアントラセン環、トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン環、トリシクロ〔4.2.2.1^{2,5}〕ウンデカン環、テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕ドデカン環などが挙げられる。脂環式炭化水素環には、メチル基等のアルキル基（例えば、C₁₋₄アルキル基など）、トリフルオロメチル基などのハロアルキル基、フッ素原子や塩素原子等のハロゲン原子、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいメルカプト基、オキソ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいスルホン酸基などの置換基を有していてもよい。

【0056】

式(7)中、R³⁷におけるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～20程度のアルキル基が挙げられる。保護基で保護されていてもよいアミノ基としては、アミノ基、置換アミノ基（例えば、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ基等のC₁₋₄アルキルアミノ基など）などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいスルホン酸基としては、-SO₃R²基などが挙げられる。前記R²は水素原子又はアルキル基を示し、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～6のアルキル基などが挙げられる。R³⁷における保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいメルカプト基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基は前記と同様である。

【0057】

式(7)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[3-1] 1-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン (R=H又はCH₃、R³⁷=OH、n=1、Z²=アダマンタン環)

[3-2] 1,3-ジヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン (R=H又はCH₃、R³⁷=OH、n=2、Z²=アダマンタン環)

[3-3] 1-カルボキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン (R=H又はCH₃、R³⁷=COOH、n=1、Z²=アダマンタン環)

[3-4] 1,3-ジカルボキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン (R=H又はCH₃、R³⁷=COOH、n=2、Z²=アダマンタン環)

[3-5] 1-カルボキシ-3-ヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン (R=H又はCH₃、R³⁷=OH、COOH、n=2、Z²=アダマンタン環)

[3-6] 1-t-ブトキシカルボニル-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン (R=H又はCH₃、R³⁷=t-ブトキシカルボニル基、n=1、Z²=アダマンタン環)

[3-7] 1,3-ビス(t-ブトキシカルボニル)-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン [R=H又はCH₃、R³⁷=t-ブトキシカルボニル基、n=2、Z²=アダマンタン環]

[3-8] 1-t-ブトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン (R=H又はCH₃、R³⁷=OH、t-ブトキシカルボニル基、n=2、Z²=アダマンタン環)

[3-9] 1-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン (R=H又はCH₃、R³⁷=2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、n=1、Z²=アダマンタン環)

[3-10] 1, 3-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{37}=2$ -テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、 $n=2$ 、 Z^2 =アダマンタン環)

[3-11] 1-ヒドロキシ-3-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{37}=OH$ 、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、 $n=2$ 、 Z^2 =アダマンタン環)

【0058】

また、前記カルボキシル基含有単量体として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などを使用することもできる。

【0059】

高分子化合物の酸脱離性機能を高めるために用いられる重合性不飽和単量体の代表的な例として、例えば、1-[1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル]アダマンタン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン、2-[1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル]ノルボルナン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルノルボルナン、1-[1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル]シクロヘキサン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルシクロヘキサン、3-[1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル]テトラシクロ[4.4.0^{12,5}.1^{7,10}]ドデカン、(メタ)アクリル酸 t -ブチル、1-(t -ブトキシカルボニル)-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、2-(t -ブトキシカルボニル)-5又は6-(メタ)アクリロイルオキシノルボルナン、及びこれらの類縁体(メチル基の代わりにエチル基等の他のアルキル基やトリフルオロメチル基等のハロアルキル基が結合している化合物等)などが挙げられる。

【0060】

なお、上記式(6a)～(6g)、(7)で表される各単量体における(メタ)アクリロイルオキシ基をビニル基(1-メチルビニル基、クロチル基等の置換基を有するビニル基を含む)に置き換えた対応するビニルエーテル化合物を本発明の高分子化合物の単量体成分として用いることもできる。

【0061】

本発明の高分子化合物において、式(I)で表される繰り返し単位の割合は特に限定されないが、ポリマーを構成する全モノマー単位に対して、一般には1～100モル%、好ましくは5～80モル%、さらに好ましくは10～60モル%程度である。ラクトン骨格含有単量体、環状ケトン骨格含有単量体、酸無水物基含有単量体及びイミド基含有単量体から選択された少なくとも1種の単量体に対応する繰り返し単位の割合は、0～95モル%、好ましくは10～90モル%、さらに好ましくは20～60モル%程度である。ヒドロキシル基含有単量体、メルカプト基含有単量体及びカルボキシル基含有単量体から選択された少なくとも1種の単量体に対応する繰り返し単位の割合は、0～95モル%、好ましくは5～90モル%、さらに好ましくは10～50モル%程度である。

【0062】

本発明の高分子化合物を得るに際し、モノマー混合物の重合は、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合、乳化重合など、アクリル系ポリマー等を製造する際に用いる慣用の方法により行うことができるが、特に、溶液重合が好適である。さらに、溶液重合のなかでも滴下重合が好ましい。滴下重合は、具体的には、例えば、(i)予め有機溶媒に溶解した単量体溶液と、有機溶媒に溶解した重合開始剤溶液とをそれぞれ調製し、一定温度に保持した有機溶媒中に前記単量体溶液と重合開始剤溶液とを各々滴下する方法、(ii)単量体と重合開始剤とを有機溶媒に溶解した混合溶液を、一定温度に保持した有機溶媒中に滴下する方法、(iii)予め有機溶媒に溶解した単量体溶液と、有機溶媒に溶解した重合開始剤溶液とをそれぞれ調製し、一定温度に保持した前記単量体溶液中に重合開始剤溶液を滴下する方法などの方法により行われる。

【0063】

重合溶媒としては公知の溶媒を使用でき、例えば、エーテル（ジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等グリコールエーテル類などの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテルなど）、エステル（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類など）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど）、アミド（N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなど）、スルホキシド（ジメチルスルホキシドなど）、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノールなど）、炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素など）、これらの混合溶媒などが挙げられる。また、重合開始剤として公知の重合開始剤を使用できる。重合温度は、例えば30～150℃程度の範囲で適宜選択できる。

【0064】

重合により得られたポリマーは、沈殿又は再沈殿により精製できる。沈殿又は再沈殿溶媒は有機溶媒及び水の何れであってもよく、また混合溶媒であってもよい。沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、例えば、炭化水素（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素）、ハロゲン化炭化水素（塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素など）、ニトロ化合物（ニトロメタン、ニトロエタンなど）、ニトリル（アセトニトリル、ベンゾニトリルなど）、エーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなど）、エステル（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、カーボネート（ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど）、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなど）、カルボン酸（酢酸など）、これらの溶媒を含む混合溶媒等が挙げられる。

【0065】

中でも、前記沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、少なくとも炭化水素（特に、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素）を含む溶媒が好ましい。このような少なくとも炭化水素を含む溶媒において、炭化水素（例えば、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素）と他の溶媒との比率は、例えば前者／後（体積比；25℃）＝10／90～99／1、好ましくは前者／後（体積比；25℃）＝30／70～98／2、さらに好ましくは前者／後（体積比；25℃）＝50／50～97／3程度である。

【0066】

本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、前記本発明の高分子化合物と光酸発生剤とを含んでいる。

【0067】

光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩（例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど）、スルホニウム塩（例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど）、スルホン酸エステル〔例えば、1-フェニル-1-（4-メチルフェニル）スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1, 2, 3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1, 3-ジニトロ-2-（4-フェニルスルホニルオキシメチル）ベンゼン、1-フェニル-1-（4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル）-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど〕、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの

光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0068】

光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記高分子化合物における各モノマー単位（繰返し単位）の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、前記高分子化合物100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部程度の範囲から選択できる。

【0069】

フォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶成分、着色剤（例えば、染料など）、有機溶媒（例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など）などを含んでいてもよい。

【0070】

このフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

【0071】

基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布は、スピンコート、ディップコート、ローラコートなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.01～20 μm 、好ましくは0.05～2 μm 程度である。

【0072】

露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArCl、F₂、Kr₂、KrAr、Ar₂など）などが使用される。露光エネルギーは、例えば0.1～1000 mJ/cm^2 程度である。

【0073】

光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えば前記高分子化合物の酸脱離性基を有するモノマー単位（アルカリ可溶性ユニット）のカルボキシル基等の保護基（脱離性基）が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

【実施例】

【0074】

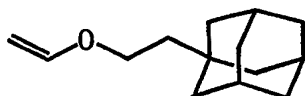
以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0075】

製造例1

アダマンタンエタノール43.2 g、プロピオン酸ビニル48.1 g、炭酸ナトリウム15.3 g、トルエン120 ml、ジ- μ -クロロビス（1,5-シクロオクタジエン）ニイリジウム（I）1.62 gの混合物を4つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、100℃で加熱しつつ、4時間攪拌した。反応液中の沈殿を濾別し、濾液を減圧濃縮した。濃縮物を減圧蒸留精製し、下記式（8）で表される2-（アダマンタン-1-イル）エチルビニルエーテル34.8 gを得た。

【化9】



(8)

[2-（アダマンタン-1-イル）エチルビニルエーテルのスペクトルデータ]

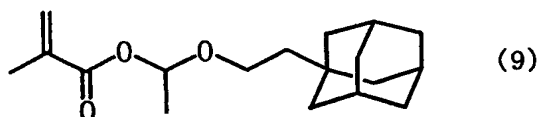
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.46(t, 2H), 1.53(d, 6H), 1.62-1.72(m, 6H), 1.95(m, 3H), 3.73(t, 2H), 3.96(m, 1H), 4.16(m, 1H), 6.46(m, 1H)

【0076】

製造例 2

2-(アダマンタン-1-イル)エチルビニルエーテル 32.8 g、メタクリル酸 68.4 g、リン酸 0.16 g、4-メトキシフェノール 0.164 g、トルエン 290 ml の混合物を 4 つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、20℃で 6 時間撹拌した。反応終了後、反応液を 10 重量%炭酸ナトリウム水溶液 500 ml で 2 回、10 重量%食塩水 500 ml で 1 回洗浄し、有機層を減圧濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下記式 (9) で表される 1-[2-(アダマンタン-1-イル)エトキシ]エチル(メタ)アクリレート 38.6 g を得た。

【化 10】



[1-[2-(アダマンタン-1-イル)エトキシ]エチル(メタ)アクリレート]のスペクトルデータ]

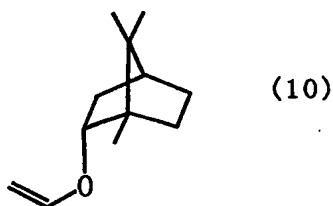
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.37-1.41(m, 2H), 1.43(d, 3H), 1.50(d, 6H), 1.60-1.71(m, 6H), 1.93(m, 3H), 1.96(m, 3H), 3.53(m, 1H), 3.72(m, 1H), 5.60(m, 1H), 5.97(m, 1H), 6.16(m, 1H)

【0077】

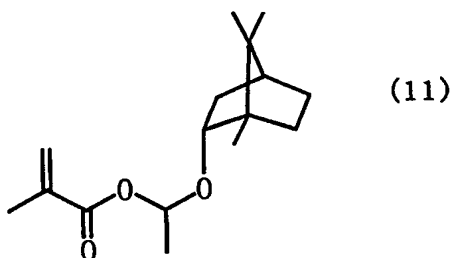
製造例 3

下記式 (10) で表されるボルニルビニルエーテル 18.0 g (0.1 mol)、メタクリル酸 43.0 g (0.5 mol)、リン酸 98 mg (1 mmol)、4-メトキシフェノール 12 mg (0.1 mmol)、トルエン 180 ml の混合物を 4 つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、20℃で 6 時間撹拌した。反応終了後、反応液を 10 重量%炭酸ナトリウム水溶液 200 ml で 2 回、10 重量%食塩水 200 ml で 1 回洗浄し、有機層を減圧濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下記式 (11) で表される 1-(ボルニルオキシ)エチルメタクリレート 22.8 g (85 mmol, 収率 85%) を得た。なお、ボルニルビニルエーテルは、(一)ボルネオールとプロピオン酸ビニルから、特開 2003-73321 号公報に記載の方法を用いて合成し、蒸留精製したものを用いた。

【化 11】



【化12】



[1- (ボルニルオキシ) エチルメタクリレートのスペクトルデータ]

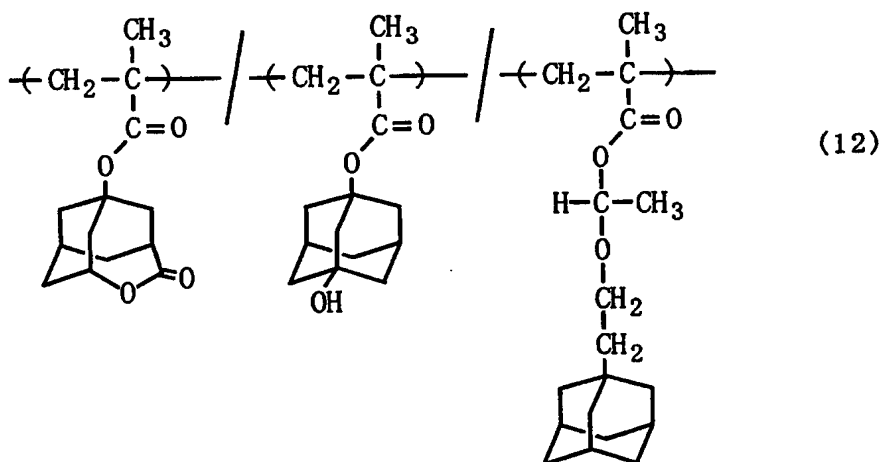
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.80-0.84(m, 9H), 0.86(d, 1H), 1.18-1.27(m, 2H), 1.42-1.45(d, 3H), 1.57-1.70(m, 2H), 1.94(s, 3H), 1.95-1.99(m, 1H), 2.05-2.20(m, 1H), 3.79-3.82(m, 1H), 5.56(m, 1H), 5.97-6.00(m, 1H), 6.12(m, 1H)

【0078】

実施例 1

下記構造の樹脂の合成

【化13】



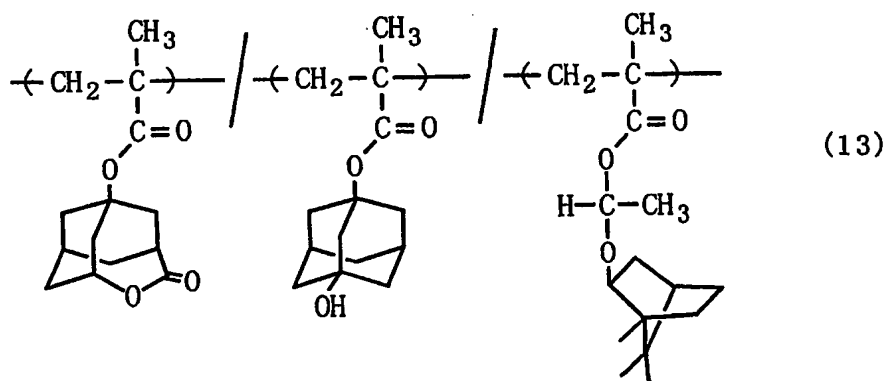
攪拌機、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) とプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) をそれぞれ 16.5 g 導入し、85℃に昇温後、1-メタクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{3,8}] ウンデカン-5-オン 4.77 g、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン 4.50 g、1-[2-(アダマンタン-1-イル) エトキシ] エチルメタクリレート 5.74 g と、ジメチル-2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (開始剤; 和光純薬工業製、商品名「V-601」) 0.60 g を、PGMEA と PGME それぞれ 34.2 g の混合溶液とし、これらを 4 時間かけて滴下した。滴下後 2 時間熟成した。得られた反応液をヘプタン 733 g と酢酸エチル 81 g の混合液中に滴下し、沈殿したポリマーをヌッチェにて回収した。得られたポリマーを減圧下で乾燥し、目的物 13.5 g を得た。得られたポリマーの重量平均分子量 (M_w) は 9300、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.92 であった (GPC 測定値、ポリスチレン換算)。

【0079】

実施例 2

下記構造の樹脂の合成

【化14】



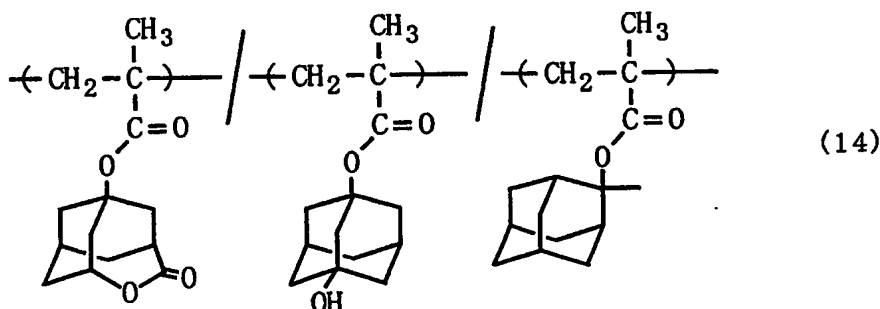
攪拌機、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) とプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) をそれぞれ 16.5 g 導入し、85℃に昇温後、1-メタクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{3,8}] ウンデカン-5-オン 4.93 g、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン 4.66 g、1-(ボルニルオキシ) エチルメタクリレート 5.41 g と、ジメチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (開始剤; 和光純薬工業製、商品名「V-601」) 0.60 g を、PGMEA と PGME それぞれ 34.2 g の混合溶液とし、これらを 4 時間かけて滴下した。滴下後 2 時間熟成した。得られた反応液をヘプタン 733 g と酢酸エチル 81 g の混合液中に滴下し、沈殿したポリマーをヌッチェにて回収した。得られたポリマーを減圧下で乾燥し、目的物 13.2 g を得た。得られたポリマーの重量平均分子量 (M_w) は 9400、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.90 であった (GPC 測定値、ポリスチレン換算)。

【0080】

比較例 1

下記構造の樹脂の合成

【化15】



攪拌機、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) とプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) をそれぞれ 16.5 g 導入し、85℃に昇温後、1-メタクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{3,8}] ウンデカン-5-オン 5.16 g、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン 4.87 g、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン 4.97 g と、ジメチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (開始剤; 和光純薬工業製、商品名「V-601」) 0.60 g を、PGMEA と PGME それぞれ 34.2 g の混合溶液とし、これらを 4 時間かけて滴下した。滴下後 2 時間熟成した。得られた反応液をヘプタン 733 g と酢酸エチル 81 g の混合液中に滴下し、沈殿したポリマーをヌッチェにて回収した。得られたポリマーを減圧下で乾燥し、目的物 13.5 g を得た。得られたポリマーの重量平均分子量

(M_w) は 9800、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.88 であった (GPC 測定値、ポリスチレン換算)。

【0081】

評価試験

上記実施例及び比較例で得られた各ポリマーについて、該ポリマー 100 重量部とトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート 10 重量部とを溶媒であるプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) と混合して、ポリマー濃度 17 重量% のフォトレジスト用樹脂組成物を調製した。この組成物をシリコンウエハー上にスピンコーティング法により塗布し、厚み $1.0\ \mu\text{m}$ の感光層を形成した。ホットプレートにより温度 100°C で 150 秒間プリベークした後、波長 $247\ \text{nm}$ の KrF エキシマレーザーを用い、マスクを介して、照射量 $30\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光した後、温度 100°C で 60 秒間ポストベークした。次いで、 $0.3\ \text{M}$ のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により 60 秒間現像し、純水でリンスした。その結果、実施例のポリマーを用いた場合は何れも、 $0.20\ \mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンが鮮明に精度よく得られたが、比較例のポリマーを用いた場合には、該パターンの精度は悪く鮮明さに欠けていた。

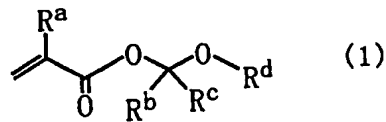
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フォトレジスト用として用いた場合に優れた酸脱離性を示す高分子化合物を提供する。

【解決手段】 下記式(1)

【化1】



(式中、 R^a は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のハロアルキル基を示し、 R^b は1位に水素原子を有する炭化水素基を示し、 R^c は水素原子又は炭化水素基を示し、 R^d は環式骨格を含む有機基を示す)で表される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルに対応する繰り返し単位を含む高分子化合物。この高分子化合物は、さらに、ラクトン骨格含有単量体、環状ケトン骨格含有単量体、酸無水物基含有単量体及びイミド基含有単量体から選択された少なくとも1種の単量体に対応する繰り返し単位、及び／又はヒドロキシル基含有単量体、メルカプト基含有単量体及びカルボキシル基含有単量体から選択された少なくとも1種の単量体に対応する繰り返し単位を含んでもよい。

【選択図】 なし

特願 2004-028595

出願人履歴情報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社